

Grundierungsmittel für Trennpapiere und -folien

Die Erfindung betrifft ein Grundierungsmittel (Primer) für
5 Trennpapiere und -folien auf der Basis von silanfunktionellen
Polyvinylalkoholen in Kombination mit reaktiven Silikonpolyme-
ren.

Zur Herstellung von Trennpapieren mit dehäsiven Eigenschaften
10 gegenüber Klebemitteln werden die Papierträger mit einer Sili-
konschicht ausgestattet. Zur Verbesserung der Silikonschicht,
insbesondere um die Penetration in das Trägermaterial während
der Beschichtung zu verhindern, wird das Trägerpapier vor der
Auftragung der Silikonschicht mit einer Grundierung versehen.

15 Aus der DE-A 3727078 ist bekannt, Lösungen von Metallkomplexen
und Filmbildnern wie Polyvinylalkohol als Grundierung einzuset-
zen. In der DE-A 4425737 wird als Grundierung auf dem Papier
ein Wasserglasstrich ausgebildet. In dem Verfahren der EP-A
20 396789 wird als Grundierung eine Suspension enthaltend filmbil-
dende Substanzen, Weißpigment sowie Edelmetallkatalysator auf-
getragen. Die DE-A 19512663 empfiehlt einen Pigmentstrich mit
Aluminiumhydroxid. In der EP-A 399079 werden zur Grundierung
Organosilane oder Organosiloxane, allein oder im Gemisch mit
25 Bindemitteln wie Polyvinylalkohol, zur Grundierung aufgetragen.
Die US-A 5358977 beschreibt den Einsatz von vernetzbaren, aro-
matischen oder aliphatischen Substanzen als Grundierungsmittel.
Die JP-A 58/214596 beschreibt mit Silan-modifiziertem Polyvi-
nylalkohol beschichtetes Papier, welches sich zur Herstellung
30 von Release-Papier eignet.

Nachteilig bei den bisher eingesetzten Grundierungen ist deren
häufig nicht befriedigende Bindung zur abhäsiven Silikonschicht
und eine dadurch bedingte verlängerte Temperzeit für das ver-
35 netzende Silikon.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Grundierungsmittel (Primer) zur Verfügung zu stellen, welches die obengenannten Nachteile behebt und sich insbesondere für die Herstellung von Trennpapieren mit schnellvernetzender, abhäsiver Silikonbeschichtung eignet.

Gegenstand der Erfindung ist eine Grundierungsmittel-Zusammensetzung für Trennpapiere und -folien enthaltend

- 10 I) mindestens einen silanhaltigen Polyvinylalkohol auf der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinylester-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation von
- 15 a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wovon ein Anteil von 0 bis 30 Mol-%, bezogen auf Gesamtpolymer, ein oder mehrere 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen sind,
- 20 b) 0.01 bis 10 Mol-% von einem oder mehreren Silan-haltigen, ethylenisch ungesättigten Monomeren, sowie gegebenenfalls
- c) weitere damit copolymerisierbare Comonomere, und Verseifung der damit erhaltenen Polymerisate, und
- II) mindestens ein reaktives Silikon aus der Gruppe der H-Siloxane.

25

Geeignete Silan-haltige Polyvinylalkohole sind vollverseifte oder teilverseifte Vinylester-Polymerisate mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% und einem Anteil an Silan-haltigen Comonomereinheiten von 0.01 bis 10 Mol-%. Die vollverseiften

30 Vinylester-Polymerisate haben einen Hydrolysegrad von vorzugsweise 97.5 bis 100 Mol-%, besonders bevorzugt 98 bis 99.5 Mol-%. Die teilverseiften Polyvinylester haben einen Hydrolysegrad von vorzugsweise 80 bis 95 Mol-%, besonders bevorzugt 86 bis 90 Mol-%. Die Höppler-Viskosität (nach DIN 53015 als 4 Gew.-%-ige

35 wässrige Lösung) dient als Maß für das Molekulargewicht und für

den Polymerisationsgrad der teil- oder vollverseiften, silanierten Vinylesterpolymerisate, und beträgt vorzugsweise von 2 bis 50 mPas.

- 5 Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 13 C-Atomen, bei-
10 spielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

- Bevorzugte 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen sind 1-Methylvinylacetat, 1-Ethylvinylacetat, sowie 1-Propylvinylacetat.
15 In einer bevorzugten Ausführungsform werden 1 bis 30 Mol-% 1-Alkylvinylester, besonders bevorzugt 1-Methylvinylacetat, copolymerisiert.

- 20 Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b) sind beispielsweise ethylenisch ungesättigte Siliciumverbindungen der allgemeinen Formel (I) $R^1SiR^{20-2}(OR^3)_{1-3}$, wobei R^1 die Bedeutung $CH_2=CR^4-(CH_2)_{0-3}$ oder $CH_2=CR^4CO_2(CH_2)_{1-3}$ hat, R^2 die Bedeutung C_1 - bis C_3 -Alkylrest, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, C_1 - bis C_3 -Alkoxyrest, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, oder Halo-
25 gen, vorzugsweise Cl oder Br hat, R^3 ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen, ist oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R^3 gegebenenfalls durch
30 eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R^4 für H oder CH_3 steht.

- Geeignete ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b) sind auch Silan-Gruppen enthaltene Meth(acrylamide), der all-
35 gemeinen Formel (II) $CH_2=CR^5-CO-NR^6-R^7-SiR^8_m-(R^9)_{3-m}$, wobei $m=0$

bis 2, R⁵ entweder H oder eine Methyl-Gruppe ist, R⁶ H oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist; R⁷ eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine bivalente organische Gruppe in welcher die Kohlenstoffkette durch ein O- oder N-Atom unterbrochen wird, ist, R⁸ eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R⁹ eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen ist, welche mit weiteren Heterocyclen substituiert sein können. In Monomeren, in denen 2 oder mehrere R⁵- oder R⁹- Gruppen vorkommen, können diese identisch oder unterschiedlich sein.

10

Beispiele für solche (Meth)acrylamido-alkylsilane sind:

3-(Meth)acrylamido-propyltrimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyltriethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyltri(β-methoxyethoxy)silane, 2-(Meth)acrylamido-2-methylpropyltrimethoxysilane, 2-(Meth)acrylamido-2-methylethyltrimethoxysilane, N-(2-(Meth)acrylamido-ethyl)aminopropyltrimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyltriacetoxysilane, 2-(Meth)acrylamido-ethyltrimethoxysilane, 1-(Meth)acrylamido-methyltrimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propylmethyldimethoxysilane, 3-(Meth)acrylamido-propyldimethylmethoxysilane, 3-(N-Methyl-(Meth)acrylamido)-propyltrimethoxysilane, 3-((Meth)acrylamido-methoxy)-3-hydroxypropyltrimethoxysilane, 3-((Meth)acrylamido-methoxy)-propyltrimethoxysilane, N,N-Dimethyl-N-trimethoxysilylpropyl-3-(Meth)acrylamido-propylammoniumchlorid und N,N-Dimethyl-N-trimethoxysilylpropyl-2-(Meth)acrylamido-2-methylpropylammoniumchlorid.

Bevorzugte ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b) sind γ-Acryl- bzw. γ-Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α-Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ-Methacryloxypropylmethyldi(alkoxy)silane; Vinylsilane wie Vinylalkyldi(alkoxy)silane und Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen-, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykoether- bzw. Ethoxypropylenglykoether-Reste eingesetzt werden können. Beispiele für bevorzugte silan-

35

haltige Monomere sind 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltripropoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltrichorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyltris-(2-methoxyethoxy)silan, Trisacetoxylvinylsilan, Allylvinyltrimethoxysilan, Allyltriacetoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinylmethylethoxysilan, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinylmethyllacetoxysilan, Vinylisobutyldimethoxysilan, Vinyltriisopropoxyloxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltrihexyloxysilan, Vinylmethoxydihexoxysilan, Vinyltrioctyloxysilan, Vinylmethoxyoctyloxysilan, Vinylmethoxydioctyloxysilan, Vinylmethoxydilauryloxysilan, Vinylmethoxylaurylloxysilan sowie auch Polyethylenglykol-modifizierte Vinylsilane.

Als ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere b) werden am meisten bevorzugt Vinyltrimethoxysilan, Vinylmethyldimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltris-(1-methoxy)-isopropoxysilan, Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan und Methacryloxymethyltrimethoxysilan sowie deren Gemische.

Die Silane b) werden vorzugsweise in einer Menge von 0.01 bis 10.0 Mol-%, besonders bevorzugt 0.01 bis 2.0 Mol-% copolymerisiert

30

Neben den silanhaltigen Monomeren können noch ein oder mehrere weitere Comonomere c) in einem Anteil von vorzugsweise 0.1 bis 25 Mol-% enthalten sein. Beispielsweise Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien, Isopren, Chloropren, Styrol, α -Methylstyrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Acrylnitril, Me-

35

thacrylnitril; Alkylvinylether wie Ethylvinylether, n-Butylvinylether, iso-Butylvinylether, tert.-Butylvinylether, Cyclohexylvinylether, Octadecylvinylether, Hydroxybutylvinylether, Cyclohexandimethanolmonovinylether; Vinylmethylether, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol. Geeignet sind auch Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester und Amide wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, Isooctyl(meth)acrylat, iso-Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Methoxyethyl(meth)acrylat, Phenoxyethyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, α -Chloracrylester, α -Cyanacrylester. Weitere Beispiele sind Vinylcarbazol, Vinylidencyanid, Vinylester, Acrylsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Malein- und Fumarsäureester, mit Sulfonsäure modifizierte Monomere wie 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure und deren Alkalisalze, kationische Monomere wie Trimethyl-3-(1-(meth)acrylamido-1,1-dimethylpropyl)ammoniumchlorid, Trimethyl-3-(1-(meth)acrylamidopropyl)ammoniumchlorid, 1-Vinyl-2-methylimidazol und deren quartärnisierten Verbindungen.

Die silanhaltigen Vinylester-Polymerisate können in bekannter Weise mittels Polymerisation hergestellt werden; vorzugsweise durch Substanzpolymerisation, Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation oder durch Polymerisation in organischen Lösungsmitteln, besonders bevorzugt in alkoholischer Lösung. Die Einstellung des Molekulargewichts kann in dem Fachmann bekannter Weise durch Polymerisation in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern erfolgen. Die Verseifung der silanhaltigen Vinylester-Polymerisate erfolgt in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach dem Band- oder Kneterverfahren oder im Rührkessel, im Alkalischen oder Säuren unter Zugabe von Säure oder Base. Nach Abschluß der Hydrolyse wird das Lösungsmittel abdes-

tilliert und der silanhaltige Polyvinylalkohol wird als Pulver erhalten. Die wässrige Lösung der silanhaltigen Polyvinylalkohole kann gegebenenfalls auch mittels Sprühtrocknung verdunstet werden, und der silanhaltige Polyvinylalkohol als Pulver gewonnen werden. Die Herstellung pulverförmiger, silanhaltiger Polyvinylalkohole ist beispielsweise in der DE-A 10232666 detailliert beschrieben. Gängige Trocknungsverfahren sind Wirbelschicht-, Dünnschicht-, Gefrier- und Sprühtrocknung.

- 10 Als reaktive Silikone aus der Gruppe der H-Siloxane werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel (III) $R_eH_fSiO_{(4-e-f)/2}$, wobei e 0, 1, 2 oder 3 ist, f 0, 1 oder 2 ist, und die Summe von $e + f \leq 3$ ist, mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome vorliegen, und R einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-,
20 n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der
25 n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, Cyclohexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest; Alkynylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinylrest; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylrest und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluor-isopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest, sowie alle für R
5 oben genannten Reste, die vorzugsweise mit Mercaptogruppen, epoxyfunktionellen Gruppen, Carboxygruppen, Ketogruppen, En-amingruppen, Aminogruppen, Aminoethylaminogruppen, iso-Cyanatogruppen, Aryloxygruppen, Acryloxygruppen, Methacryloxygruppen, Hydroxygruppen und Halogengruppen substituiert sein können.

10 Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

15 Bevorzugt werden Organopolysiloxane der allgemeinen Formel (IV) $H_hR_{3-h}SiO(SiR_2O)_o(SiRHO)_pSiR_{3-h}H_h$, wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, h 0, 1 oder 2 ist, o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 ist, und p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, mit der Maßgabe, dass die Organopolysiloxane der Formel
20 (IV) durchschnittlich mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome enthalten, verwendet. Die Formel (IV) soll so verstanden werden, dass o Einheiten $-(SiR_2O)-$ und p Einheiten $-(SiRHO)-$ in beliebiger Weise, beispielsweise als Block oder statistisch, im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein können.

25 Beispiele für solche Organopolysiloxane sind insbesondere Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Diphenylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten,
30 Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylhydrogen-

35

siloxan- und Diphenylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogen-siloxan-, Phenylmethylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-, Diphenylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten sowie Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Trimethylsiloxan-, Phenylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und/oder Phenylmethylsiloxaneinheiten.

- 10 Die Organopolysiloxane besitzen eine durchschnittliche Viskosität von vorzugsweise 10 bis 100000 mPa.s bei 25 °C, bevorzugt 15 bis 1000 mPa.s bei 25 °C.

Die Organopolysiloxane werden mit dem Fachmann bekannten Verfahren gewonnen und in die Form wässriger Emulsionen überführt.

Das Verhältnis der silanhaltigen Polyvinylalkohol-Komponente (I) zu der Silikon-Komponente (II) (fest/fest) beträgt von 99 : 1 bis 1 : 99, vorzugsweise 99 : 1 bis 50 : 50, besonders
20 bevorzugt 99 : 1 bis 70 : 30. Die Grundierungsmittel-Zusammensetzung kann gegebenenfalls noch weitere Bindemittel und Additive enthalten. Typische weitere Additive und Bindemittel sind: Pigmente, Polyvinylalkohole, Carboxymethylcellulosen, Stärke, Stärkederivate, Alginat, Proteine, wässrige Polymerdispersionen auf der Basis von (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureestern, Acrylnitril, Vinylacetat, Butadien, Styrol, sowie Plastifizierungsmittel wie Ethylenglycole, Glycerin, und Katalysatoren

Das Auftragen der Grundierungsmittel-Zusammensetzung kann in
30 beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B. mittels einer Offsetgravur-Überzugsvorrichtung, Messer- oder Rakel-Beschichtung oder mittels einer

Luftbürste. Die Auftragung erfolgt vorzugsweise in einer Menge von 0.5 bis 5.0 g/m², besonders bevorzugt 1.5 bis 3.0 g/m².

Die Verfahren und Rezepturen für die Release-Beschichtung von Trennpapieren und-folien sind dem Fachmann bekannt. Geeignete Träger sind Papier, vor allem Rohpapiere, sowie Folien wie Polyethylen-Folien, PET-Folien, Vliese, Gewebe und Trennröhrkrepp. Nach der Grundierung des Trägermaterials wird mit den genannten Auftragsverfahren der Silikonstrich aufgetragen. Geeignete Silikonpolymere mit dehasiven Eigenschaften sind dem Fachmann bekannt, sie umfassen beispielsweise kettenförmige Dimethylpolysiloxane mit endständigen Hydroxygruppen, die unter der Einwirkung erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Organozinnsalzen als Katalysator mit Kieselsäureestern kondensiert werden, oder auf dem Wege der Additionsvernetzung durch Reaktion von kettenförmigen Polymeren mit Vinylendgruppen mit Wasserstoffpolysiloxanen unter Temperatureinwirkung in Gegenwart von Platinkatalysatoren erhalten werden. Die Rezepturen für den Silikonstrich können gegebenenfalls noch weitere Additive enthalten, beispielsweise Filmbilدهilfsmittel wie Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulosen, oder Weichmacher wie Ethylenglykol und Glycerin.

Beispiele:

25

Herstellung des silanmodifizierten Polyvinylalkohols:

In einer thermostatisierten Laborapparatur mit 2.5 Liter Füllvolumen wurden unter Stickstoff 375.5 g Methanol, 2.47 g Vinyltriethoxysilan, 24.7 g Isopropenylacetat und 309.1 g Vinylacetat vorgelegt. Unter Rühren werden 785 mg t-Butyl-perpivalat zugegeben und der Ansatz auf 60°C aufgeheizt und während der Reaktion auf 60°C gehalten.

15 min nach Reaktionsbeginn wurden weitere 1.34 g t-Butyl-perpivalat zugegeben. Nach weiteren 30 min wurde eine Mischung aus 7.2 g Vinyltriethoxysilan, 72 g Isopropenylacetat und 900 g Vi-

nylacetat über einen Zeitraum von 165 min mit einer Rate von 383.7 ml/h zudosiert. Gleichzeitig wurden weitere 785 mg t-Butylperpivalat zugegeben. 75 min und 105 min nach Reaktionsbeginn wurden je 448 mg, nach 135 min 224 mg und nach 165 min, 195 min bzw. 230 min nach Reaktionsstart je 113 mg t-Butylperpivalat zugegeben.

270 min nach Reaktionsbeginn wurden dem Ansatz 312 g Methanol zugefügt. Nach einer Reaktionsdauer von 420 min. wurde der Ansatz abgekühlt und verseift.

10

In einem Laborreaktor mit 2,5 Liter Inhalt wurden 265 g der methanolischen Polyvinylalkohol-Lösung mit weiteren 1250 g Methanol verdünnt. Die Lösung wurde auf 30°C aufgeheizt und mit methanolischer NaOH versetzt (13.8 g NaOH 46 %-ig in Wasser gelöst in 113 g Methanol).

15

Die Lösung wurde zunehmend trüber. Während der Gelphase wurde der Rührer auf höhere Drehzahl gestellt, um das Gel zu zerkleinern. Nach der Gelphase wurde noch 2 Stunden weiter reagieren gelassen, mit Essigsäure neutralisiert und der gebildete Feststoff abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

20

Es wurde ein vollverseifter Polyvinylalkohol erhalten mit einer Höppler-Viskosität von 6 mPas (4 %-ig in Wasser)

Beispiel 1:

25

48.4 g oben hergestellten modifizierten Polyvinylalkohols wurden langsam bei 90°C zu 351.6 g Wasser zugegeben, sodass eine 12.1 %-ige wässrige Lösung erhalten wurde.

350 g der wässrigen modifizierten Polyvinylalkohol-Lösung (12.1 %; pH 9.5) wurden in einem 400 ml Becherglas vorgelegt. Unter laufendem Ultra Turaxx Rührer wurden 4.71 g eines H-haltigen Polysiloxans (Mn 2400 g/mol; Silikon V24) über 30 Sekunden langsam zugetropft. Die Drehzahl des Ultra Turaxx Rührers wurde für 1 bis 2 min. erhöht bis eine vollständige Emulsion mit einer Temperatur von 40°C bis 50°C entstand. Das Verhältnis des

30

modifizierten Polyvinylalcohols zu dem Silikon beträgt 90:10 (fest/fest).

Beispiel 2:

- 5 Analog Beispiel 1 wobei anstelle von 4.71 g eines H-haltigen Polysiloxans (Mn 2400 g/mol; Silikon V24) die gleiche Menge eines Vinyl- und H-haltigen Polysiloxans (Mn 5200 g/mol; Silikon HV70) eingesetzt wurde.

10 Vergleichsbeispiel 1:

Es wurde nur eine 12.1 Gew.-%-ige wässrige Lösung des oben hergestellten modifizierten Polyvinylalkohols ohne Silikonanteil eingesetzt.

15 Vergleichsbeispiel 2:

Es wurde nur eine 12.1 Gew.-%-ige wässrige Lösung eines nicht mit Silan modifizierten Polyvinylalkohols mit einer Höppler-Viskosität von 6 mPas (4 %-ig in Wasser) eingesetzt.

20 Herstellung des Papiers:

Die Grundierungsmittel aus den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden jeweils mittels einer Laborleimpresse auf ein Rohpapier aufgetragen und entsprechend getrocknet (Beschichtung 1.5 g/m² bis 3 g/m²). Auf das so grundierte Papier wurde eine

- 25 Trennschicht aus 100 Gew.-Teilen eines vinylterminierten Polysiloxans (Dehesive 920), 2.4 Gew.-Teilen eines H-haltigen Siloxans (Vernetzer V24) und 1 Gew.-Teil Pt-Katalysator (Katalysator OL) aufgetragen und das beschichtete Papier bei 150°C für 7 Sekunden getempert.

30

Beschreibung der Testmethoden:

Migration (MI):

Es wurde ein Testklebeband auf die frisch silikonisierte Seite
35 aufgebracht, jeweils nach der in der Tabelle beschriebenen Cu-

ring Time (CT), und anschließend wieder abgezogen. Der Klebestreifen wurde so zusammengefaltet, dass sich die klebenden Oberflächen berührten. Dann wurden die Enden auseinandergezogen (Loop-Test). Weisen die aufeinander klebende Schichten eine gute Adhäsion auf, spricht dies für eine gute Haftung der Silikonschicht auf dem Substrat. Die Benotung beider Tests erfolgt in Schulnoten von 1 bis 6: 1 = sehr gut, 6 = sehr schlecht

Rub Off (RO):

- 10 Jeweils nach der in der Tabelle beschriebenen Curing Time (CT) reibt man einmal mit dem Finger kräftig über die silikonisierte Oberfläche und betrachtet diese Stelle in schräg einfallendem Licht. Treten an dieser Stelle Helligkeitsunterschiede oder Streifen auf, haftet das Siliconprodukt nicht optimal. Zudem
- 15 reibt man die Silikonschicht mehrmals stark mit dem Finger und beobachtet die Menge der Abriebsteilchen. Die Benotung beider Tests erfolgt in Schulnoten von 1 bis 6.

Testergebnisse:

20

	Bsp. 1	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 2	Vbsp. 1	Vbsp. 1	Vbsp. 2	Vbsp. 2
CT	MI	RO	MI	RO	MI	RO	MI	RO
5 s	1	3	1	1	4	5	6	6
6 s	1	1			2	2	6	6
7 s					1	1	4	5
8 s							4	4

Die Ergebnisse zeigen, dass man mit den erfindungsgemäßen Grundierungsmitteln schon nach kurzer Vernetzungszeit hervorragende Bindung erhält. Mit silanhaltigen Polyvinylalkoholen allein

25 (Vbsp. 1) wird dies erst nach wesentlich längerer Vernetzungszeit erhalten.

Patentansprüche:

1. Grundierungsmittel-Zusammensetzung für Trennpapiere und -
folien enthaltend

I) mindestens einen silanhaltigen Polyvinylalkohol auf
der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinyles-
ter-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis
100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation
von

a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder
verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wo-
von ein Anteil von 0 bis 30 Mol-%, bezogen auf Gesamtpo-
lymer, ein oder mehrere 1-Alkylvinylester mit Alkylresten
mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-
Atomen sind,

b) 0.01 bis 10 Mol-% von einem oder mehreren Silan-
haltigen, ethylenisch ungesättigten Monomeren, sowie ge-
gebenenfalls

c) weitere damit copolymerisierbare Comonomere,
und Verseifung der damit erhaltenen Polymerisate, und
II) mindestens ein reaktives Silikon aus der Gruppe der
H-Siloxane.

2. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 enthaltend

I) mindestens einen silanhaltigen Polyvinylalkohol auf
der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Vinyles-
ter-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis
100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation
von

a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder
verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wo-
von ein Anteil von 0 Mol-%, bezogen auf Gesamtpolymer,
ein oder mehrere 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1
bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen
sind, und

II) mindestens ein reaktives Silikon aus der Gruppe der H-Siloxane.

3. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 enthaltend

I) mindestens einen silanhaltigen Polyvinylalkohol auf der Basis von vollverseiften oder teilverseiften Viny-lester-Copolymerisaten mit einem Hydrolysegrad von 75 bis 100 Mol-% erhältlich durch radikalische Polymerisation von

a) ein oder mehreren Vinylestern von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, wo-von ein Anteil von 1 bis 30 Mol-%, bezogen auf Gesamtpolymer, ein oder mehrere 1-Alkylvinylester mit Alkylresten mit 1 bis 6 C-Atomen und von Carbonsäuren mit 1 bis 6 C-Atomen sind, und

II) mindestens ein reaktives Silikon aus der Gruppe der H-Siloxane.

4. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-zeichnet, dass der silanhaltige Polyvinylalkohol durch Copolymerisation mit Vinylacetat erhalten wird.

5. Grundierungsmittel nach Anspruch 1, 3 oder 4, dadurch ge-kennzeichnet, dass ein oder mehrere 1-Alkylvinylester aus der Gruppe umfassend 1- Methylvinylacetat, 1-Ethylvinyl-acetat, sowie 1-Propylvinylacetat, copolymerisiert wer-den.

6. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekenn-zeichnet, dass der silanhaltige Polyvinylalkohol durch Copolymerisation von einem oder mehreren ethylenisch un-gesättigten, silanhaltigen Monomeren erhalten wird aus der Gruppe umfassend

ethylenisch ungesättigte Siliciumverbindungen der allge-meinen Formel (I) $R^1SiR^{2_{0-2}}(OR^3)_{1-3}$, wobei R^1 die Bedeutung

CH₂=CR⁴-(CH₂)₀₋₃ oder CH₂=CR⁴CO₂(CH₂)₁₋₃ hat, R² die Bedeutung C₁- bis C₃-Alkylrest, C₁- bis C₃-Alkoxyrest oder Halogen hat, R³ ein unverzweigter oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen ist oder ein Acylrest mit 2 bis 12 C-Atomen ist, wobei R³ gegebenenfalls durch eine Ethergruppe unterbrochen sein kann, und R⁴ für H oder CH₃ steht, und

Silan-Gruppen enthaltene Meth(acrylamide), der allgemeinen Formel (II) CH₂=CR⁵-CO-NR⁶-R⁷-SiR⁸_m-(R⁹)_{3-m}, wobei m= 0 bis 2, R⁵ entweder H oder eine Methyl-Gruppe ist, R⁶ H oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R⁷ eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen oder eine bivalente organische Gruppe in welcher die Kohlenstoffkette durch ein O- oder N-Atom unterbrochen wird, ist, R⁸ eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist, R⁹ eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 40 C-Atomen ist, welche mit weiteren Heterocyclen substituiert sein können.

7. Grundierungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der silanhaltige Polyvinylalkohol durch Copolymerisation von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten, silanhaltigen Monomeren erhalten wird aus der Gruppe umfassend γ-Acryl- bzw. γ-Methacryloxypropyltri(alkoxy)silane, α-Methacryloxymethyltri(alkoxy)silane, γ-Methacryloxypropyl-methyldi(alkoxy)silane, Vinylalkyldi(alkoxy)silane, Vinyltri(alkoxy)silane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen-, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykoether- bzw. Ethoxypropylenglykoether-Reste enthalten sein können

8. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass 0.01 bis 2.0 Mol-% ethylenisch ungesättigte, silanhaltige Monomere copolymerisiert werden.

9. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als reaktive Silikonkomponente II) ein oder mehrere enthalten sind aus der Gruppe umfassend lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel (III)
- $$R_e H_f SiO_{(4-e-f)/2},$$
- wobei e 0, 1, 2 oder 3 ist, f 0, 1 oder 2 ist, und die Summe von e + f \leq 3 ist, mit der Maßgabe, dass durchschnittlich mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome vorliegen, und R einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.
10. Grundierungsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als reaktive Silikonkomponente II) ein oder mehrere enthalten sind aus der Gruppe umfassend Organopolysiloxane der allgemeinen Formel (IV)
- $$H_h R_{3-h} SiO(SiR_2O)_o (SiRHO)_p SiR_{3-h} H_h,$$
- wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, h 0, 1 oder 2 ist, o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 ist, und p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, mit der Maßgabe, dass die Organopolysiloxane der Formel (IV) durchschnittlich mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome enthalten.
11. Grundierungsmittel nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der silanhaltigen Polyvinylalkohol-Komponente (I) zu der Silikon-Komponente (II) (fest/fest) von 99 : 1 bis 1 : 99 beträgt.
12. Verwendung der Grundierungsmittel nach Anspruch 1 bis 11 in Verfahren zur Release-Beschichtung von Trennpapieren und -folien, wobei nach Auftragen der Grundierung auf einen Träger ein Silikonstrich aufgetragen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L29/04 D21H19/10 D21H19/82 C09D129/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B05D C08L C09D C09J D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 399 079 A (KAEMMERER GMBH) 28 November 1990 (1990-11-28) cited in the application the whole document	1,2,4, 9-12
Y	DE 31 19 449 A (NITTO ELECTRIC IND CO) 29 April 1982 (1982-04-29) claims 1,7,8,13; example 3; table 3	1,2,4, 9-11
Y	GB 908 988 A (MIDLAND SILICONES LTD) 24 October 1962 (1962-10-24) page 1, line 10 - page 3, line 27; example 2	1,2,4, 9-11
Y	EP 0 767 193 A (WACKER CHEMIE GMBH) 9 April 1997 (1997-04-09) the whole document	1,2,4, 9-11
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 August 2004

Date of mailing of the international search report

01/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nestby, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005155

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 617 239 A (KAJITANI KOICHI ET AL) 14 October 1986 (1986-10-14) das ganze Dokument, insbesondere Spalte 10, Zeilen 36-65 -----	1,2,4,12
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198404 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1984-021845 XP002293103 & JP 58 214596 A (KURARAY CO LTD) 13 December 1983 (1983-12-13) abstract -----	1,2,4,12
A	EP 1 174 447 A (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH &) 23 January 2002 (2002-01-23) paragraphs '0012! - '0021!; claims 1,7,13 -----	1,3-8
A	DE 36 22 820 A (WACKER CHEMIE GMBH) 21 January 1988 (1988-01-21) the whole document -----	1,3-5
A	EP 0 799 711 A (KURARAY CO) 8 October 1997 (1997-10-08) the whole document -----	1-7
A	DE 17 71 128 A (STAUFFER WACKER SILICONE CORP) 3 February 1972 (1972-02-03) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/005155

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0399079	A	28-11-1990	EP 0399079 A1 AT 110131 T DE 58908216 D1 ES 2057019 T3	28-11-1990 15-09-1994 22-09-1994 16-10-1994
DE 3119449	A	29-04-1982	JP 56161458 A JP 58022062 B BE 888803 A1 DE 3119449 A1 FR 2482614 A1 US 4362833 A	11-12-1981 06-05-1983 28-08-1981 29-04-1982 20-11-1981 07-12-1982
GB 908988	A	24-10-1962	NONE	
EP 0767193	A	09-04-1997	DE 19535005 A1 AT 168122 T BR 9603803 A CA 2185985 A1 CN 1146372 A DE 59600322 D1 EP 0767193 A1 ES 2118658 T3 JP 9151312 A KR 204524 B1 US 5777017 A	27-03-1997 15-07-1998 02-06-1998 22-03-1997 02-04-1997 13-08-1998 09-04-1997 16-09-1998 10-06-1997 15-06-1999 07-07-1998
US 4617239	A	14-10-1986	JP 1630103 C JP 2056230 B JP 58162391 A JP 1012281 B JP 1528325 C JP 58059203 A JP 1501612 C JP 58065096 A JP 63050478 B DE 3268978 D1 DE 76490 T1 EP 0076490 A1	20-12-1991 29-11-1990 27-09-1983 28-02-1989 30-10-1989 08-04-1983 28-06-1989 18-04-1983 07-10-1988 20-03-1986 08-12-1983 13-04-1983
JP 58214596	A	13-12-1983	NONE	
EP 1174447	A	23-01-2002	DE 10035588 A1 AT 228147 T DE 50100058 D1 EP 1174447 A1 JP 2002121204 A US 2002035193 A1	07-02-2002 15-12-2002 02-01-2003 23-01-2002 23-04-2002 21-03-2002
DE 3622820	A	21-01-1988	DE 3622820 A1 AT 56767 T CA 1296827 C DE 3765040 D1 EP 0253285 A1 FI 872795 A ,B, JP 1948785 C JP 6076573 B JP 63020371 A US 4879336 A	21-01-1988 15-10-1990 03-03-1992 25-10-1990 20-01-1988 09-01-1988 10-07-1995 28-09-1994 28-01-1988 07-11-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005155

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0799711	A	08-10-1997	EP 0799711 A1	08-10-1997
			DE 69603450 D1	02-09-1999
			DE 69603450 T2	30-03-2000
DE 1771128	A	03-02-1972	BE 713423 A	09-10-1968
			CA 919038 A1	16-01-1973
			CH 517213 A	31-12-1971
			DE 1771128 A1	03-02-1972
			FR 1567337 A	16-05-1969
			GB 1223744 A	03-03-1971
			IL 29629 A	29-11-1971
			JP 52021083 B	08-06-1977
			NL 6804367 A	14-10-1968
			US 3436252 A	01-04-1969

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005155

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L29/04 D21H19/10 D21H19/82 C09D129/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B05D C08L C09D C09J D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 399 079 A (KAEMMERER GMBH) 28. November 1990 (1990-11-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,2,4, 9-12
Y	DE 31 19 449 A (NITTO ELECTRIC IND CO) 29. April 1982 (1982-04-29) Ansprüche 1,7,8,13; Beispiel 3; Tabelle 3	1,2,4, 9-11
Y	GB 908 988 A (MIDLAND SILICONES LTD) 24. Oktober 1962 (1962-10-24) Seite 1, Zeile 10 - Seite 3, Zeile 27; Beispiel 2	1,2,4, 9-11
Y	EP 0 767 193 A (WACKER CHEMIE GMBH) 9. April 1997 (1997-04-09) das ganze Dokument	1,2,4, 9-11
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

20. August 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

01/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nestby, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005155

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 617 239 A (KAJITANI KOICHI ET AL) 14. Oktober 1986 (1986-10-14) das ganze Dokument, insbesondere Spalte 10, Zeilen 36-65 -----	1,2,4,12
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198404 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1984-021845 XP002293103 & JP 58 214596 A (KURARAY CO LTD) 13. Dezember 1983 (1983-12-13) Zusammenfassung -----	1,2,4,12
A	EP 1 174 447 A (WACKER POLYMER SYSTEMS GMBH &) 23. Januar 2002 (2002-01-23) Absätze '0012! - '0021!; Ansprüche 1,7,13 -----	1,3-8
A	DE 36 22 820 A (WACKER CHEMIE GMBH) 21. Januar 1988 (1988-01-21) das ganze Dokument -----	1,3-5
A	EP 0 799 711 A (KURARAY CO) 8. Oktober 1997 (1997-10-08) das ganze Dokument -----	1-7
A	DE 17 71 128 A (STAUFFER WACKER SILICONE CORP) 3. Februar 1972 (1972-02-03) -----	

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005155

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0399079 A	28-11-1990	EP 0399079 A1 AT 110131 T DE 58908216 D1 ES 2057019 T3	28-11-1990 15-09-1994 22-09-1994 16-10-1994
DE 3119449 A	29-04-1982	JP 56161458 A JP 58022062 B BE 888803 A1 DE 3119449 A1 FR 2482614 A1 US 4362833 A	11-12-1981 06-05-1983 28-08-1981 29-04-1982 20-11-1981 07-12-1982
GB 908988 A	24-10-1962	KEINE	
EP 0767193 A	09-04-1997	DE 19535005 A1 AT 168122 T BR 9603803 A CA 2185985 A1 CN 1146372 A DE 59600322 D1 EP 0767193 A1 ES 2118658 T3 JP 9151312 A KR 204524 B1 US 5777017 A	27-03-1997 15-07-1998 02-06-1998 22-03-1997 02-04-1997 13-08-1998 09-04-1997 16-09-1998 10-06-1997 15-06-1999 07-07-1998
US 4617239 A	14-10-1986	JP 1630103 C JP 2056230 B JP 58162391 A JP 1012281 B JP 1528325 C JP 58059203 A JP 1501612 C JP 58065096 A JP 63050478 B DE 3268978 D1 DE 76490 T1 EP 0076490 A1	20-12-1991 29-11-1990 27-09-1983 28-02-1989 30-10-1989 08-04-1983 28-06-1989 18-04-1983 07-10-1988 20-03-1986 08-12-1983 13-04-1983
JP 58214596 A	13-12-1983	KEINE	
EP 1174447 A	23-01-2002	DE 10035588 A1 AT 228147 T DE 50100058 D1 EP 1174447 A1 JP 2002121204 A US 2002035193 A1	07-02-2002 15-12-2002 02-01-2003 23-01-2002 23-04-2002 21-03-2002
DE 3622820 A	21-01-1988	DE 3622820 A1 AT 56767 T CA 1296827 C DE 3765040 D1 EP 0253285 A1 FI 872795 A ,B, JP 1948785 C JP 6076573 B JP 63020371 A US 4879336 A	21-01-1988 15-10-1990 03-03-1992 25-10-1990 20-01-1988 09-01-1988 10-07-1995 28-09-1994 28-01-1988 07-11-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005155

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0799711	A	08-10-1997	EP	0799711 A1	08-10-1997
			DE	69603450 D1	02-09-1999
			DE	69603450 T2	30-03-2000
<hr/>					
DE 1771128	A	03-02-1972	BE	713423 A	09-10-1968
			CA	919038 A1	16-01-1973
			CH	517213 A	31-12-1971
			DE	1771128 A1	03-02-1972
			FR	1567337 A	16-05-1969
			GB	1223744 A	03-03-1971
			IL	29629 A	29-11-1971
			JP	52021083 B	08-06-1977
			NL	6804367 A	14-10-1968
			US	3436252 A	01-04-1969
<hr/>					